

Name

Matrikelnummer

Theorieteil

30 Punkte

Hilfsmittel

Kern	Kernspin Quantenzahl I	Gyromagnetisches Verhältnis γ [MHz/T]	Natürliche Häufigkeit
^1H	1/2	42.6	99.98%
^2D	1	6.5	0.02%
^{11}B	3/2	13.7	80%
^{13}C	1/2	10.7	1%
^{14}N	1	3.1	99.6%
^{15}N	1/2	-4.3	0.4%
^{19}F	1/2	40.1	100%
^{23}Na	3/2	11.3	100%
^{29}Si	1/2	-8.5	5%
^{31}P	1/2	17.2	100%

Naturkonstanten

Planck-Konstante/Wirkungsquantum	h	$6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c_0	$2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Aufgabe 1: NMR Aktive Kernspins

9 Punkte

1. Die Larmor-Frequenz eines Kernspins ist 86 MHz bei 20 T. Was wird hier gemessen?
Volle Punktzahl gibt es nur mit Rechnung und Erklärung.

$$\nu_{\text{Larmor}} = \gamma B_0$$

in MHz/T bekannt aus Tabelle Deckblatt

$$\Rightarrow \gamma = \frac{\nu_{\text{Larmor}}}{B_0} = \frac{86 \text{ MHz}}{20 \text{ T}} = 4.3 \text{ MHz/T}$$

$\rightarrow {}^{15}\text{N}$ wird gemessen.

2. Benennen Sie, ob die Kernspinquantenzahl folgender drei Isotope jeweils halbzahlig, ganzzahlig oder Null ist. Bitte mit Erklärung.

${}^6_3\text{Li}$	$3n^0$ ungerade	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} I \text{ ist ganzzahlig}$	3 Punkte
${}^6_3\text{Li}$	$3p^+$ ungerade		
${}^{32}_{16}\text{S}$	$16n^0$ gerade	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} I \text{ ist } 0 \rightarrow \text{kein NMR}$	
${}^{32}_{16}\text{S}$	$16p^+$ gerade		
${}^{57}_{26}\text{Fe}$	$31n^0$ ungerade	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} I \text{ ist halbzahlig}$	
${}^{57}_{26}\text{Fe}$	$26p^+$ gerade		

3. Wie viele Linien erwarten Sie im ${}^1\text{H}$ Spektrum von dreifach deuterierten Methanmolekülen?
Zeichnen Sie das Kopplungsmuster auf und benennen Sie die Intensitätsverteilung.

3 Punkte

CHD_3 , die drei ${}^2\text{D}$ sind chemisch und magnetisch äquivalent.

Die Kernspinquantenzahl von ${}^2\text{D}$ ist $I = 1$.

$$\text{Multiplicität } 2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 3 \cdot 1 + 1 = 7$$

\Rightarrow Septett

Intensitätsverteilung

			1				
			1	1	1		$\leftarrow 1 \times {}^2\text{D}$
			1	2	3	2	$1 + 2 \times {}^2\text{D}$
			1	3	6	7	$3 + 1 \leftarrow 3 \times {}^2\text{D}$

$$1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1$$

Aufgabe 2: Sensitivität der NMR-Messung

11 Punkte

1. Nennen Sie drei Parameter, welche die Sensitivität der NMR-Messung beeinflussen. Bitte jeweils Namen, Symbol und Einheit der physikalischen Variablen angeben für volle Punktzahl.

$$SNR \propto n \cdot \gamma_{exc} \cdot \gamma_{det} \cdot B_0 \cdot NS^{\frac{1}{2}} \cdot T^{-1} T_2^{\frac{1}{2}} \quad 3 \text{ Punkte}$$

n : Anzahl (Stoffmenge) aktiver Kernspins - keine Einheit

γ : gyromagnetisches Verhältnis angeregter bzw. detektiertes Kern (MHz/T)

B_0 : statische Magnetfeldstärke (T)

NS : Anzahl der Wiederverhältnisse - keine Einheit

T : Temperatur (K)

T_2 : T_2 -Relaxationszeit (s)

2. Für einen Spin mit $I=1/2$ kann man das Besetzungsverhältnis (die relativen Populationen) der α - und β -Spinzustände quantitativ vorhersagen. Benennen Sie das Physikalische Gesetz, notieren Sie die zugehörige Formel und definieren Sie die Variablen.

Boltzmann - Statistik / Verteilung 3 Punkte

$$\frac{N_B}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\gamma E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right)$$

N_B	γ	gyromagnetisches Verhältnis
N_α	B_0	statische Magnetfeldstärke
α -Population	T	Temperatur
β -Population	\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum ($\hbar/2\pi$)
α -Zustand	k_B	Boltzmann-Konstante

3. Wie stark müsste das Magnetfeld sein, damit das Besetzungsverhältnis der α - und β -Spinzustände für ^1H Kernspins bei 25°C 2:1 beträgt? Bitte den Rechenweg angeben. In welcher Größenordnung liegt das Magnetfeld kommerziell erhältlicher NMR-Magnete?

$$\frac{1}{2} = \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right) \Leftrightarrow \ln 2 = \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \Leftrightarrow B_0 = \frac{\ln 2 \cdot k_B T}{\gamma \hbar} \quad 4 \text{ Punkte}$$

Behannt ist das gyromagnetische Verhältnis in Frequenz (42.6 MHz/T), daher wird \hbar statt \hbar verwendet (vgl. $E = h\nu$).

$$B_0 = \frac{\ln 2 \cdot 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K}}{42.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} \approx 1 \cdot 10^5 \text{ T}$$

Kommerzielle NMR-Magnete sind bis ca. 30 T erhältlich.

4. Wie viele FIDs muss man addieren, damit sich das Signal zu Rauschen im Spektrum um den Faktor 20 verbessert?

$$SNR \propto \sqrt{N} \Rightarrow 400 \text{ FIDs addieren} \quad 1 \text{ Punkt}$$

Aufgabe 3: NMR-Experimente

10 Punkte

1. Wofür steht die Abkürzung EXSY? Zu welchem Zweck nimmt man EXSY-Spektren auf?

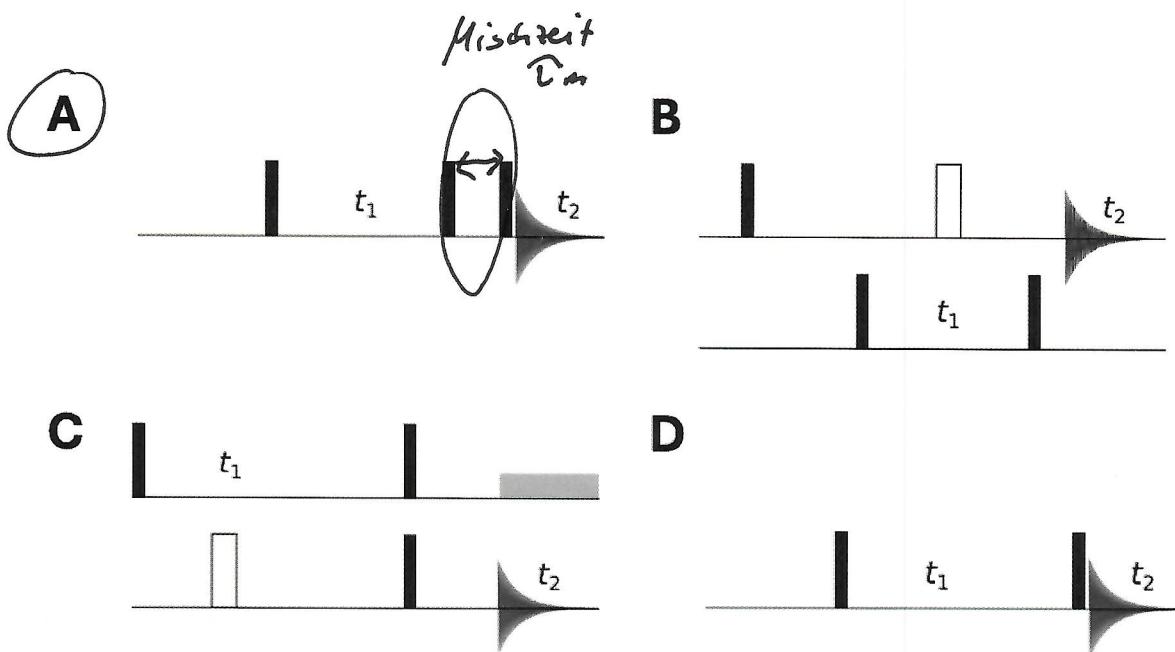
2 Punkte

Exchange Spectroscopy

Nachweis und Quantifizierung von chemischen Austauschern, unter der Bedingung, dass sich die chemische Verschiebung des Kernspins ändert

2. Mit welcher der gezeigten Pulssequenzen können Sie ein EXSY-Spektrum aufnehmen? Markieren Sie in der ausgewählten Sequenz die Mischzeit.

2 Punkte



3. Wie lang sind Mischzeiten in EXSY-Spektren für gewöhnlich?

Was begrenzt die sinnvollen Mischzeit jeweils nach oben und nach unten?

3 Punkte

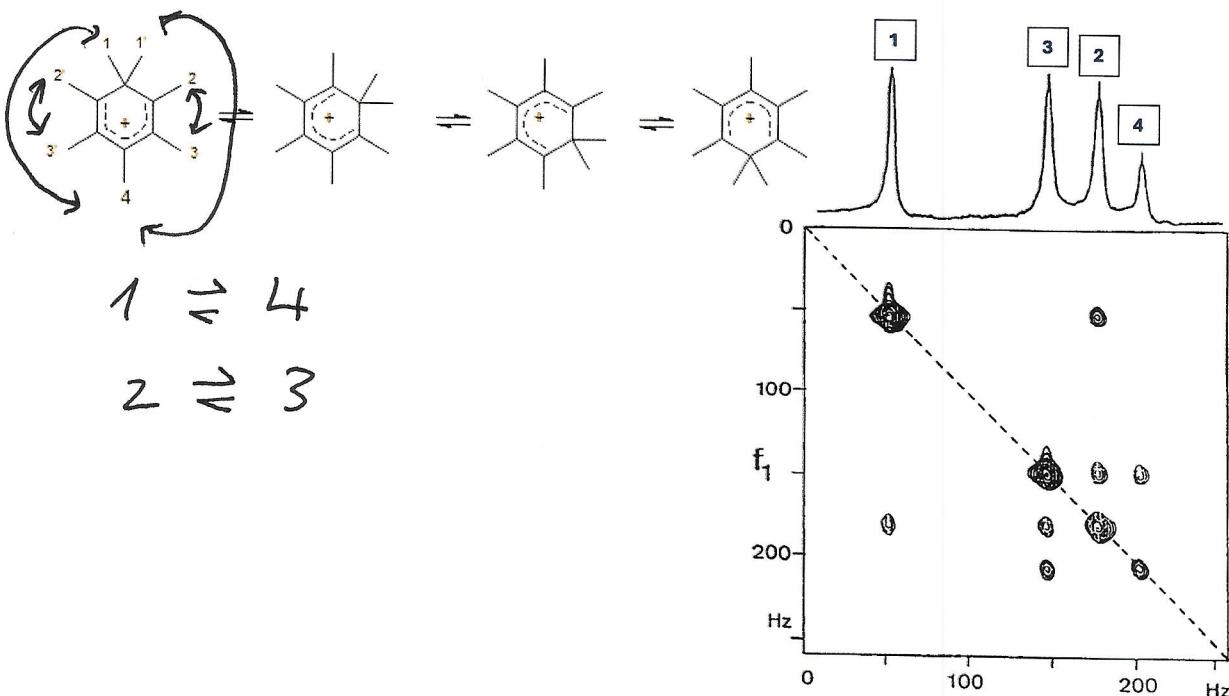
T_m im Bereich ms - s

grenze nach oben: T_1 -Relaxationszeit, damit Signal bleibt

grenze nach unten: Austauschrate $\sim \frac{1}{k_{ex}}$

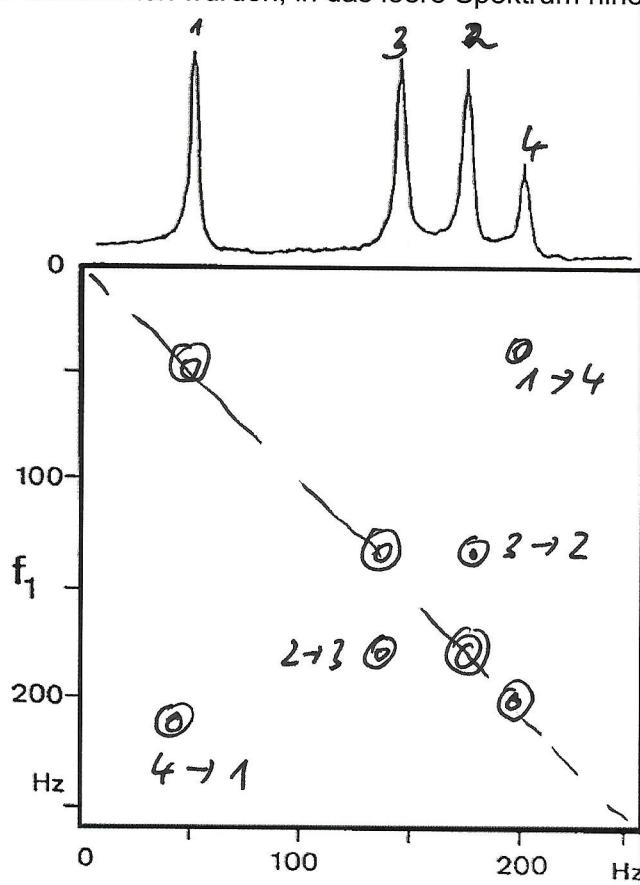
damit genug Spins einer Austauschprozess unterlaufen während T_m

4. Die Wanderung der Methylgruppe erfolgt im Heptamethylbenzol-Kation als eine Verschiebung zwischen benachbarten Positionen (1,2-Verschiebung). Das zugehörige EXSY-Spektrum ist Ihnen aus der Vorlesung bekannt.



Es wurde ein Katalysator entdeckt, unter dessen Einfluss die Wanderung der Methylgruppe ausschließlich als para-Verschiebung (1,4-Verschiebung) erfolgt. Skizzieren Sie alle Signale, die Sie in diesem Fall beobachten würden, in das leere Spektrum hinein.

3 Punkte



Volle Punktzahl nur mit Diagonalmustern!